

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-161923

(43)Date of publication of application : 26.09.1983

(51)Int.Cl.

C01G 9/00

H01B 1/08

(21)Application number : 57-041947

(71)Applicant : HAKUSUI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.03.1982

(72)Inventor : OKADA HIROSHI

YAZAKI TATSUO

KAWAMOTO NOBUYOSHI

KUZUMI SHIGERU

(54) MANUFACTURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE ZINC OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form electrically conductive white zinc oxide withstanding a mechanochemical change and having superior characteristics as a pigment by treating zinc oxide and a specified activator in an aqueous medium in the presence of a corrosive agent and by dehydrating and calcining the resulting product.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. zinc oxide such as French zinc white, (B) 0.5W 20pts.wt. activator such as oxide of Al, Ti or Sn or salt forming the oxide by decomposition at a high temp. such as aluminum sulfate, and (C) 5W100pts.wt. corrosive agent such as ammonium carbonate, ammonium chloride or urea are dispersed in water, heated to about 30W60°C with stirring, and treated for about 30W90min. The resulting product is dehydrated, optionally precalcined, and calcined at about 600W1,000°C for about 15min 1hr to form electrically conductive zinc oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—161923

⑤ Int. Cl.³
C 01 G 9/00
H 01 B 1/08

識別記号

庁内整理番号
6977—4G
8222—5E

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 導電性酸化亜鉛の製造方法

四条畷市清滝新町2番205号

① 特 願 昭57—41947

② 発 明 者 来住茂

② 出 願 昭57(1982)3月17日

東大阪市東鴻池町5丁目3番38号

② 発 明 者 岡田洋

① 出 願 人 白水化学工業株式会社

藤井寺市藤ヶ丘2丁目2番10号

大阪市淀川区豊崎三丁目九番七号

② 発 明 者 矢崎達雄

④ 代 理 人 弁理士 安達光雄 外1名

吹田市上山田1番7—617号

② 発 明 者 河本信義

(1)

(2)

明 細 書

1. 発明の名称 導電性酸化亜鉛の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 100重量部の酸化亜鉛および0.5～20重量部のアルミニウム、チタンおよび錫からなる群から選択した少なくとも1種の金属の酸化物または高温で分解して酸化物を形成する塩を、5～100重量部の炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび尿素からなる群から選択した1種以上の化合物の存在下水系で処理し、次いで脱水処理し、得られた生成物を還元性雰囲気中で焼成することを特徴とする導電性酸化亜鉛の製造方法。

2. 炭酸アンモニウムを水中でアンモニアと炭酸ガスとを反応させることによりその場で形成し、水系に存在させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 上記水系での処理を常温～100℃で行なう特許請求の範囲第1項または第2項記載の方

法。

4. 上記前焼成後、生成物を粉碎処理する特許請求の範囲第1項または第3項記載の方法。

5. 焼成を600～1000℃の温度で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 高温で分解して酸化物を形成する塩が無酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化第一錫、塩化第二錫、硝酸第一錫、硝酸第二錫、メタ錫酸、硫酸第一錫、硫酸第二錫、メタチタン酸、硫酸チタンまたは塩化チタンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 還元性雰囲気が水素含有雰囲気である特許請求の範囲第1項または第6項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は導電性酸化亜鉛の製造法に関する。

導電性酸化亜鉛は静電記録紙、通電感熱記録紙、放電破壊記録紙等のファクシミリ用の各種情報産業用記録紙の製造に用いられると共に、

プラスチック等の帯電防止剤として、更には塗料工業、樹脂工業等においても用いられ、このものは本来白色であるため、他の着色剤による着色の自由性その他で有用なものである。

非導電性酸化亜鉛に酸化アルミニウムを加えると導電率が增大することは知られている。しかしながら、単に酸化亜鉛と酸化アルミニウムを混合して、加熱処理しただけでは酸化亜鉛の格子中に酸化アルミニウムは浸透せず、従つて酸化亜鉛の導電率の増大は得られない。また塗料等に使用するとき顔料特性の面でも劣つたものしか得られない。一方導電性酸化亜鉛を前述した如くフアクシミリ等の情報産業用記録紙に用いる場合、基紙上に塗料化した導電性酸化亜鉛を塗布しなければならず、塗料面での特性も要求されている。このため導電性酸化亜鉛を微粒子化するため、ボールミル、サンドミル等の粉砕機を用いて微粒子化したとき、分散媒に容易に分散できること、そのときメカノケミカル変化を生じないこと、これに伴う導電性酸化亜鉛

自体の色調変化の少ないこと、塗料化から塗布工程までの間に沈降しないこと、また沈降を生じたときでも容易に再分散しうること等が必要とされる。

導電性酸化亜鉛としては、米国のニュージャーシー・ジック社よりHC-238なるものが市販されており、これは平均粒径1.1 μ で淡黄色で体積抵抗値は約300 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、未だ改良が望まれている。なお静電記録紙の製造に当つては、塗料作製後塗布工程に至るまでにHC-238は沈降が見られ、かつ塗料層下部に顔料が沈積し、再分散させるためには強力な分散工程を必要とする欠点を有する。

前述した導電性酸化亜鉛に要求される種々の特性を考慮し、更にすぐれた導電性酸化亜鉛を得るため鋭意研究の結果以下に述べる本発明を完成した。

即ち、本発明は100重量部の酸化亜鉛、および0.5~20重量部のアルミニウム、チタンおよび錫からなる群から選択した少なくとも1

(5)

種の金属の酸化物または高温で分解して酸化物を形成する塩(以下賦活剤と称する)を、5~100重量部の炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび尿素からなる群から選択した1種以上の化合物の存在下に水系で処理し、次いで脱水処理し、得られた生成物を還元性雰囲気中で焼成することからなる導電性酸化亜鉛の製造方法を提供することにある。

本発明で使用する原料酸化亜鉛はいわゆるフランス法またはアメリカ法と称される方法で作った酸化亜鉛粉末を使用できる。

また本発明で使用する賦活剤としては酸化アルミニウム、酸化チタンおよび酸化錫の外に、高温で分解してこれらの酸化物を形成しうる塩も使用しうる。かかる塩としては鹽酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化第一錫、塩化第二錫、硝酸第一錫、硝酸第二錫、メタ偏酸、硫酸第一錫、硫酸第二錫、メタチタ

(6)

ン酸、硫酸チタニル、塩化チタンがある。これらの賦活剤は酸化亜鉛100重量部に対して、0.5~20重量部、好ましくは0.5~10重量部使用する。0.5重量部未満では十分に導電性である酸化亜鉛を作ることができず、また20重量部より多く使用しても導電性の向上に殆ど寄与せず、また場合によつては着色を増大させることがあり、また顔料特性に悪影響を与えることがあるので好ましくない。

本発明で使用する炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび尿素は後述する如く酸化亜鉛結晶の侵蝕剤として作用するものと考えられる。これらの侵蝕剤は酸化亜鉛100重量部に対して5~100重量部、好ましくは20~60重量部使用するとよい。5重量部未満では後述する如き酸化亜鉛結晶の侵蝕剤としては不充分であり、ひいては前記賦活剤の酸化亜鉛結晶中への侵入、均一分布を達成するのに不充分である。また100重量部を超え

て使用してもそれ以上の効果は得られず、無駄になるのみである。上記炭酸アンモニウムは本発明方法を実施するに当つて、水中でアンモニアと炭酸ガスを反応させてその場で形成させることもできる。

本発明方法を実施するに当つては酸化亜鉛、前記賦活剤および侵蝕剤の添加順序に厳密な規制はない。しかしながら一般には上記侵蝕剤の水分散液または水溶液を作り、これに非導電性酸化亜鉛粉末を加えて十分に分散させ、次いで賦活剤を加えて十分に攪拌する。あるいは賦活剤の水溶液に侵蝕剤を分散または溶解させ、最後に非導電性酸化亜鉛粉末を加える。

上述した如くして作った水分散液での処理は一般に常温～100℃で行なうことができるが30～60℃が好ましい。ただし尿素を使用した場合は80℃が好ましい。また処理時間は一般に30分～90分で充分であるが、後述する如く、非導電性酸化亜鉛の針状または板状結晶(六方晶系結晶)が無定形結晶となり、十分に

にある。フランス法またはアメリカ法で作られた非導電性酸化亜鉛は通常0.2～0.7μの針状または板状結晶で、X線回折によれば六方晶系の回折図を与える。しかるに本発明で使用する侵蝕剤と非導電性酸化亜鉛を賦活剤の不存在的に処理すると、得られた酸化亜鉛はX線回折によれば六方晶系を与えず、無定形となる。このためこの酸化亜鉛は多孔質かつ非常に微細な粉末となり表面活性も大となるものと考えられる。ここに賦活剤を混在させるとこれらが酸化亜鉛中に侵透し、導電性酸化亜鉛プリカーサーができる。このプリカーサーの分散液を戸過脱水後必要あれば乾燥または前焼成し、次いで本発明に従つて焼成すれば目的とする導電性酸化亜鉛粉末が得られる。かくして得られた導電性酸化亜鉛粉末はX線回折によれば本来の0.1～0.8μの六方晶系酸化亜鉛であり、賦活剤が酸化亜鉛結晶中に均一に内部まで入り込んでいることが判る。このものはメカノケミカル変化に対し強く、白色であり、顔料特性にすぐれている。

賦活剤が酸化亜鉛結晶の格子中に分布すればよい。

上述した如く、水系で処理した後、得られた生成物は脱水処理して、必要あれば乾燥もしくは前焼成し、その後還元性雰囲気中で焼成する。還元性雰囲気としては水素雰囲気を使用できる。これについては従来より当業者には良く知られているので詳述する必要はないと考える。また焼成は通常600～1000℃の温度で15分～1時間行なう。この焼成についても当業者には十分に自明のことと信ずる。

本発明方法によつて良好な導電性酸化亜鉛が得られる機構は明確ではないが、次の如く考えられる。

賦活剤としてのアルミニウム、錫、およびチタンの酸化物が非導電性酸化亜鉛に導電性を与える機構は周知の事実であるので特に説明を要しないものとする。導電性酸化亜鉛を得る場合上記賦活剤を如何にして非導電性酸化亜鉛結晶格子中に容易に均一かつ十分に分布させるか

以下に実施例をあげて本発明を説明する。

実施例における導電性酸化亜鉛の体積抵抗値は試料10gを内径25mmのテフロン加工した円筒に入れ、100kg/cm²の加圧を行ない、横河電機製作所製3223型テスターで測定した(Ω・cm)。

平均粒径は島津製作所製比表面積測定装置SS-100型(空気透過式)にて測定した(μ)。

塗料特性の測定の一つとして導電性酸化亜鉛20gを水300cc中に入れ、ホモジナイザーで分散させ、得られた分散液を沈降管に入れ、24時間後の沈降程度を上部の清澄液体積により求めた(cc)。

実施例 1

試薬一級炭酸アンモニウム(和光純薬)30gを水500ccに溶解し、別に50ccの水に硫酸アルミニウム[Al₂(SO₄)₃・18H₂O]5gを溶解した溶液を上記炭酸アンモニウム溶液中に投入した。この溶液を別にフランス法亜鉛華100gを200ccの水に分散して作った分散

液の中に入れ、60℃に加温し、攪拌し、1時間後戸過水洗し、このケーキを乾燥後、水素雰囲気中で800℃で60分焼成した。かくして導電性の高い酸化亜鉛が得られた。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 2

工業用重炭酸アンモニウム(日産化学製)70gを水500ccに分散し、別に50ccの水に塩化第一錫($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)7gを溶解した溶液を上記重炭酸アンモニウムの分散液に投入した。この液をアメリカ法亜鉛華100gを300ccの水に分散して作った分散液中に入れ、40℃で1時間加温攪拌し、戸過水洗後乾燥し、粉砕し、水素雰囲気中で900℃で60分焼成した。かくして導電性の高い酸化亜鉛が得られた。

得られた導電性酸化亜鉛の平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 3

フランス法酸化亜鉛100gを水200ccに

2%アンモニア水溶液500ccにフランス法亜鉛華100gを分散させ、これに硫酸アルミニウム5gを水50ccに溶解した液を投入し、次いで CO_2 ガスを0.2ℓ/分の割合で1時間吹込み反応を行った。反応液を戸過後110℃で乾燥し、水素雰囲気中で800℃で60分の焼成を行った。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 6

酸化亜鉛100gおよび硝酸アンモニウム100gを水500ccに分散し、これを硝酸アルミニウム5gを30ccの水に溶解したものと混合し、80℃に加温し、3時間反応した。反応液を戸過後500℃で焼成した。得られた焼成品を水素雰囲気中で800℃の焼成を行った。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 7

フランス法酸化亜鉛100gを水300ccに

特開昭58-161923(4)

分散し、別に尿素100gを水500ccに溶解した液を作り、両者を混合後80℃に加温した。これに塩化アルミニウム($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)4gを水100ccに溶かした溶液を投入し、80℃で1時間反応を行った。戸過水洗後乾燥し、水素雰囲気中で850℃にて焼成した。かくして導電性のすぐれた酸化亜鉛が得られた。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 4

フランス法酸化亜鉛100gを水300ccに分散させ、これに炭酸アンモニウム100gを水500ccに分散させた液を投入し、60℃に加温し、この反応液に硫酸アルミニウム液(約20%)を150g投入し、60℃で1時間反応を行った。反応液を戸過脱水後水素気流中で800℃で焼成を行った。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

実施例 5

分散させた。別に炭酸アンモニウム80gを水500ccに分散させた液をこれに加え、この混合液を60℃に加温した。この反応液に三塩化チタンニウム溶液(20重量%)を30g入れ、60℃で1時間の反応を行った。反応液を戸過脱水後、水素気流中で850℃で50分焼成した。

得られた粉末は白色であり、その平均粒径、体積抵抗値および分散性のデータは表1に示す。

表 1

	体積抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	平均粒径(μ)	分散性 (上澄液体積)(%)
実施例1	30	0.4	10
" 2	5	0.52	20
" 3	110	0.7	35
" 4	80	0.4	15
" 5	20	0.6	10
" 6	50	0.7	25
" 7	100	0.5	20
対照例*	280	1.1	100

*米国ニュージャージー・ジンク社HC-328